

Docket No.: 51023-016

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Shinji INAZAWA, et al.	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: September 24, 2003	:	Examiner:
	:	
For: BOARD FOR PRINTED WIRING	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2002-279809, filed September 25, 2002

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY



Stephen A. Becker

Registration No. 26,527

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 SAB:mw
Facsimile: (202) 756-8087
Date: September 24, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

51023-016
6945-1
INAZAWA et al.
September 24, '03

McDermott, Mill & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-279809

[ST.10/C]:

[JP 2002-279809]

出 願 人

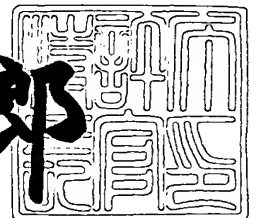
Applicant(s):

住友電気工業株式会社

2003年 4月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3027924

【書類名】 特許願

【整理番号】 102H0528

【提出日】 平成14年 9月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 9/00
H01Q 17/00
H01F 1/20

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社
社大阪製作所内

【氏名】 稲澤 信二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社
社大阪製作所内

【氏名】 高田 博史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社
社大阪製作所内

【氏名】 細江 晃久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社
社大阪製作所内

【氏名】 新田 耕二

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075155

【弁理士】

【氏名又は名称】 亀井 弘勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100087701

【弁理士】

【氏名又は名称】 稲岡 耕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100101328

【弁理士】

【氏名又は名称】 川崎 実夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010799

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716241

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プリント配線用基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の表面に、金属酸化物からなる接着層を介して、

(a) 平均粒径 $1 \sim 150 \text{ nm}$ の磁性体粉末を多数、電気絶縁材料によって電氣的に絶縁した状態で、層中に分散した構造を有する磁性体層と、

(b) 電気絶縁層と、

を交互に積層して、2 層以上の積層構造を有する電磁波吸収体層を形成したことを特徴とするプリント配線用基板。

【請求項 2】

磁性体粉末を、Fe、Co および Ni からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属、またはその酸化物にて形成したことを特徴とする請求項 1 記載のプリント配線用基板。

【請求項 3】

磁性体層を、磁性体粉末の表面を電気絶縁被膜で被覆した複合構造を有する複合粉末の集合体にて形成したことを特徴とする請求項 1 記載のプリント配線用基板。

【請求項 4】

電気絶縁被膜を、Si、Al、Ti および Zr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属の酸化物、アミン誘導体、アルカンチオール誘導体、または樹脂にて形成したことを特徴とする請求項 3 記載のプリント配線用基板。

【請求項 5】

電気絶縁被膜の、複合粉末の総量に対する体積百分率で表される被覆率を $10 \sim 50$ 体積%としたことを特徴とする請求項 3 記載のプリント配線用基板。

【請求項 6】

多数の複合粉末を、結着剤にて結着することによって一体化して絶縁体層を形成したことを特徴とする請求項 3 記載のプリント配線用基板。

【請求項 7】

接着層を、少なくともTiを含む金属の酸化物にて形成したことを特徴とする請求項1記載のプリント配線用基板。

【請求項8】

接着層の厚みを3～150nmとしたことを特徴とする請求項1記載のプリント配線用基板。

【請求項9】

電気絶縁層を、Si、Al、TiおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物、または硬化性樹脂にて形成したことを特徴とする請求項1記載のプリント配線用基板。

【請求項10】

電磁波吸収体層における、複素透磁率 μ の実数成分 μ' と虚数成分 μ'' とが、2GHzまでの高周波数領域内の、特定の周波数領域において、 $\mu' > \mu''$ の関係にあることを特徴とする請求項1記載のプリント配線用基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、例えば携帯電話やモバイルコンピュータなどの、ギガヘルツ以上の高周波を利用する機器類からの、不要輻射ノイズの放射を低減する機能を有する新規なプリント配線用基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、上記機器類からの不要輻射ノイズの放射を低減するために、磁性体の磁気損失を利用する方法が注目されている。

磁性体の磁気損失を利用した電磁波吸収（不要輻射ノイズ減衰）のメカニズムは、ノイズ源と磁性体との位置関係などによって異なるものの、磁性体がノイズ伝送路の直近にあることによって、高周波電流の発生が抑制されることが判っている。

【0003】

また、この場合において等価的な抵抗成分の大きさは、磁性体の複素透磁率 μ

$= \mu' - j \mu''$ の虚数成分である磁気損失項 μ'' の大きさに依存し、磁性体の面積が一定である場合は、上記磁気損失項 μ'' の大きさにほぼ比例することも知られている。

かかる磁性体の機能を利用した、不要輻射ノイズ減衰のために用いる電磁波吸収体の一例として、磁性体の微細な粉末を樹脂等の結着剤中に分散した複合材料を、種々の成形方法によって、シート状などの所定の形状に成形したものがある（例えば特許文献 1、2、非特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 4 】

しかし、現時点で実用化が可能な複合材料はいずれも、ギガヘルツ以上の高周波数領域での磁気損失項 μ'' が 5 ～ 6 程度と小さいため、当該複合材料を用いて、例えば厚み 1 mm 程度のシート状の電磁波吸収体を形成したとしても、数 1 0 % 程度の遮蔽効果しか得られないのが現状である。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 2 0 0 3 0 5 号公報（第 0 0 3 0 欄）

【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 1 5 8 4 8 4 号公報（第 0 0 1 5 欄～第 0 0 1 7 欄、図 1）

【非特許文献 1】

橋本修監修「新電波吸収体の最新技術と応用 エレクトロニクス材料・技術シリーズ」、(株)シーエムシー、1 9 9 9 年 3 月 1 日発行、第 1 3 4 頁第 6 行～第 8 行、同頁図 1 g

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

前記機器類は近年、ますます小型化される傾向にあり、電磁波吸収体についても、配置できるスペースが大きく制約を受ける傾向にある。

このため電磁波吸収体としては、これまでよりも極めて薄い上、ギガヘルツ以上の高周波数領域での磁気損失項 μ'' がこれまでよりも大きいものが求められている。

【 0 0 0 7 】

そこでこれらの要求に対応すべく、前記の複合材料においては、電磁波吸収特性を向上する観点から、磁性体粉末の含有割合を増加させることが試みられた。

また発明者は、薄型化による省スペースの観点から、上記機器類の内部回路を構成するプリント配線用基板の表面に、複合材料からなる電磁波吸収体層を形成することを検討した。

しかし上記の機器類は近年、より一層、高出力化される傾向にあり、それに伴って特定周波数領域の電磁波をさらに強力に吸収することが必要となりつつある。

【 0 0 0 8 】

このため、従来の複合材料にて形成した電磁波吸収体では、この要求に対応しきれなくなっているのが現状である。

すなわち電磁波吸収特性を向上すべく、磁性体粉末の含有割合を増加させるほど、相対的に結着剤の含有割合が減少し、それに伴って電磁波吸収体の強度や成形性などが低下してしまうため、この方法によって電磁波吸収特性を向上できる範囲には限界がある。

【 0 0 0 9 】

プリント配線用基板の表面に形成する電磁波吸収体層においても同様である。結着剤の含有割合が小さすぎると製膜性が低下して、薄肉でかつ均一な電磁波吸収体層を形成できない上、製膜後の膜強度も低下するため、磁性体粉末の含有割合をあまり増加させることができず、電磁波吸収特性を向上できる範囲には限界がある。

この発明の目的は、従来の複合材料にて形成したものに比べて、薄肉で、なおかつギガヘルツ以上の高周波数領域での電磁波吸収特性が飛躍的に向上した電磁波吸収体層を備えた、新規なプリント配線用基板を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段のおよび発明の効果】

請求項 1 記載の発明は、基材の表面に、金属酸化物からなる接着層を介して、
(a) 平均粒径 1 ～ 1 5 0 n m の磁性体粉末を多数、電気絶縁材料によって電氣的に絶縁した状態で、層中に分散した構造を有する磁性体層と、

(b) 電気絶縁層と、

を交互に積層して、2層以上の積層構造を有する電磁波吸収体層を形成したことを特徴とするプリント配線用基板である。

【0011】

請求項1の構成によれば、上記のように電磁波吸収体層を、(a)の分散構造を有する磁性体層と、(b)の電気絶縁層とを交互に積層した積層構造に形成してあるため、高周波数領域での電磁波吸収特性を、これまでよりも飛躍的に向上することができる。

すなわち、電磁波吸収体層を積層構造に形成したことによって、先に説明した非特許文献1の第135頁にも記載されているように、渦電流損失を抑制するとともに、還流磁区を有効に除去することが可能となる。このため電磁波吸収体層は、特にギガヘルツ以上の高周波数領域で、電磁波を良好に吸収できるものとなる。

【0012】

また、各磁性体層中に分散させた磁性体粉末の平均粒径を1～150nm以下としたことと、個々の磁性体粉末を、電気絶縁材料によって電氣的に絶縁した状態で層中に分散したこととの相乗効果によって、個々の磁性体粉末について、磁性体としての磁化を維持しつつ、その電気比抵抗を飛躍的に大きくすることが可能となる。

これは、個々の磁性体粉末の粒径が、電子の平均自由行程に近づくためである。また、2つ以上の磁性体粉末が互いに接触して実質的な粒径が大きくなり、それによって電気比抵抗が小さくなるのを、磁性体粉末間を電気絶縁材料によって電氣的に絶縁することで防止しているためである。

【0013】

そして、ギガヘルツ以上の高周波数領域で磁性を失うことなく高い透磁率を維持した状態で、効率よく電磁波を吸収、減衰できるようになる。つまり、高周波磁界および電界によって磁性体粉末の内部に誘導電流が発生すると、それに追従して発生する磁化を制動することができるため、電磁波を効率よく吸収、減衰することができる。

さらに、上記のように磁性体粉末の粒径を小さくしたことと、個々の磁性体粉末を、電気絶縁材料によって電氣的に絶縁した状態で層中に分散したこととの相乗効果によって、前記の積層構造に由来して発生する変位電流による透磁率特性の阻害を防止することもできる。

【0014】

よって前記の構造を有する電磁波吸収体層は、従来の、磁性体粉末を単に結着剤中に分散させただけの複合材料にて形成したものに比べて、特にギガヘルツ以上の高周波数領域での電磁波吸収特性を、飛躍的に向上させることができる。

したがって請求項1の構成によれば、特にEMI (Electro Magnetic Interference、不要輻射または電磁波によって発生するノイズ) 対策用として、携帯電話などのクロストークの防止などに優れた効果を発揮しうるプリント配線用基板を得ることが可能となる。

【0015】

また電磁波吸収体層を形成する個々の磁性体層は、最も単純には、下地の表面(接着層や電気絶縁層の表面)に、多数の磁性体粉末が上下に重ならず、面方向に1層のみ分散した単層構造とすることができ、その場合の磁性体層の厚みは、分散させた磁性体粉末の粒径より少し大きい程度、具体的にはサブミクロンオーダーとすることができる。

また同様に絶縁体層の厚みは、上下の磁性体層中の磁性体粉末間を電氣的に絶縁できる程度、具体的にはこれもサブミクロンオーダーであればよい。

【0016】

よって上記の電磁波吸収体層は、複数層の積層構造を有するにもかかわらず、極めて薄肉化することができる。

したがって請求項1の構成によれば、かかる薄肉の電磁波吸収体層を基材と一体化したことによって、省スペースの点でも優れたプリント配線用基板を得ることが可能となる。

さらに電磁波吸収体層は、金属酸化物からなる接着層を介して基材の表面に積層、形成してあるため、基材に対して高い接着性を有している。

【0017】

すなわち基材の表面が、ポリイミドやポリアミドイミド、エポキシ樹脂等の樹脂からなる場合、その表面は有機性の官能基を有するため、磁性体粉末を含む磁性体層などとは密着しがたい。また基材の表面が、ステンレス等の金属からなる場合、その表面も、不安定な金属酸化膜が存在するため、磁性体層などとは密着しがたい。

これに対し、金属酸化物からなる接着層は、下地である有機高分子製の表面や金属製の表面などとの接着性に優れる上、磁性体層中の磁性体粉末との接着性にも優れている。

【 0 0 1 8 】

このため接着層を介在させることによって磁性体層の、ひいては電磁波吸収体層の、基材に対する接着性を向上することができる。

したがって請求項 1 の構成によれば、電磁波吸収体層が、前記のように複雑な構造を有するにもかかわらず、その接着性を向上して、当該電磁波吸収体層のはく離などを生じにくい、耐久性に優れたプリント配線用基板を得ることも可能となる。

【 0 0 1 9 】

請求項 2 記載の発明は、磁性体粉末を、Fe、CoおよびNiからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属、またはその酸化物にて形成したことを特徴とする請求項 1 記載のプリント配線用基板である。

請求項 2 記載の構成によれば、磁性体粉末を、上述した磁気特性に優れた軟磁性体材料によって形成することで、磁性体層の飽和磁束密度を高めて、電磁波吸収体層の電磁波吸収特性をさらに向上することができる。

【 0 0 2 0 】

請求項 3 記載の発明は、磁性体層を、磁性体粉末の表面を電気絶縁被膜で被覆した複合構造を有する複合粉末の集合体にて形成したことを特徴とする請求項 1 記載のプリント配線用基板である。

請求項 3 の構成によれば、個々の磁性体粉末をいずれも、その表面を被覆した電気絶縁被膜によってより確実に、他の磁性体粉末と絶縁した状態で、磁性体層を形成できるため、電磁波吸収体層の電磁波吸収特性をさらに向上することがで

きる。

【 0 0 2 1 】

請求項 4 記載の発明は、電気絶縁被膜を、S i、A l、T i および Z r からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属の酸化物、アミン誘導体、アルカンチオール誘導体、または樹脂にて形成したことを特徴とする請求項 3 記載のプリント配線用基板である。

請求項 4 の構成によれば、磁性体粉末間を、上記の、電気絶縁性に優れた材料からなる電気絶縁被膜によって確実に絶縁できる。このため、例えば磁性体粉末の充てん密度を高めるなどして、電磁波吸収体層の電磁波吸収特性をさらに向上することができる。

【 0 0 2 2 】

請求項 5 記載の発明は、電気絶縁被膜の、複合粉末の総量に対する体積百分率で表される被覆率を 1 0 ～ 5 0 体積%としたことを特徴とする請求項 3 記載のプリント配線用基板である。

電気絶縁被膜の被覆率が 1 0 体積%未満では、上述した、磁性体粉末間を電気絶縁被膜によって絶縁する効果が不十分になるおそれがある。また被覆率が 5 0 体積%を超える場合には、相対的に磁性体粉末の量が少なくなって、磁性体層における磁性体粉末の充てん率が低下するおそれがある。

【 0 0 2 3 】

これに対し、被覆率が 1 0 ～ 5 0 体積%の範囲内であれば、磁性体層における磁性体粉末の充てん率を低下させることなく、磁性体粉末間を、電気絶縁被膜によってより確実に絶縁することが可能となる。

請求項 6 記載の発明は、多数の複合粉末を、結着剤にて結着することによって一体化して絶縁体層を形成したことを特徴とする請求項 3 記載のプリント配線用基板である。

【 0 0 2 4 】

請求項 6 の構成によれば、磁性体層、ひいては電磁波吸収体層の膜強度を高めることができる。

請求項 7 記載の発明は、接着層を、少なくとも T i を含む金属の酸化物にて形

成したことを特徴とする請求項 1 記載のプリント配線用基板である。

請求項 7 の構成によれば、かかる T i を含む金属の酸化物が、磁性体粉末との接着性や安定性に特に優れるため、電磁波吸収体層の、基材に対する接着性をさらに向上することが可能となる。

【 0 0 2 5 】

請求項 8 記載の発明は、接着層の厚みを 3 ～ 1 5 0 n m としたことを特徴とする請求項 1 記載のプリント配線用基板である。

接着層の厚みが 3 n m 未満では、当該接着層を設けたことによる、電磁波吸収体層の、基材に対する接着性を向上する効果が不十分になるおそれがある。また接着層の厚みが 1 5 0 n m を超える場合には、層の内部応力が大きくなって、接着層に歪みや亀裂等を生じやすくなるおそれがある。

【 0 0 2 6 】

これに対し、接着層の厚みが 3 ～ 1 5 0 n m の範囲内であれば、歪みや亀裂等の発生を抑制しながら、電磁波吸収体層の、基材に対する接着性を十分に向上することが可能となる。

請求項 9 記載の発明は、電気絶縁層を、S i、A l、T i および Z r からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属の酸化物、または硬化性樹脂にて形成したことを特徴とする請求項 1 記載のプリント配線用基板である。

【 0 0 2 7 】

請求項 9 の構成によれば、磁性体層間を、上記の、電気絶縁性に優れた材料からなる電気絶縁層によって確実に絶縁できるため、例えば電気絶縁層の厚みをできるだけ小さくして、その総厚みをさらに小さくすることなどが可能となる。

請求項 1 0 記載の発明は、電磁波吸収体層における、複素透磁率 μ の実数成分 μ' と虚数成分 μ'' とが、2 G H z までの高周波数領域内の、特定の周波数領域において、 $\mu' > \mu''$ の関係にあることを特徴とする請求項 1 記載のプリント配線用基板である。

【 0 0 2 8 】

請求項 1 0 の構成によれば、前述した E M I 対策用としてだけでなく、S A R (Specific Absorption Rate、比吸収率) 対策用としても優れた効果を発揮しう

るプリント配線用基板を得ることができる。

近時、携帯電話などの移動体通信機器類において、アンテナや R F 発信機の周辺から漏洩する磁化が、人体に対して悪影響を及ぼすことが懸念されている。例えば携帯電話の場合、耳に当てた通話状態において、アンテナから漏洩した高周波磁界成分によって脳内に渦電流が流れる。そしてこの渦電流によって脳が発熱するなど、人体にさまざまな悪影響を生じると考えられている。

【 0 0 2 9 】

かかる高周波磁界による悪影響から人体を保護するために求められるのが S A R、すなわち生体が電磁波にさらされることによって単位質量の組織に単位時間に吸収されるエネルギー量（具体的には 6 分間における人体局所の任意の組織 1 0 g にわたり平均化した値）を、できるだけ小さくする対策である。

S A R 対策の具体的な方法としては、高周波でも複素透磁率 μ が高い材料を配置し、機器類から放射される高周波磁界の形を変形させて電磁波吸収体層内に収束させることで、人体に放射される量を低減することが考えられる。

【 0 0 3 0 】

そのためには 2 G H z までの高周波数領域内の、機器が使用する特定の周波数領域において、複素透磁率 μ の実効成分のうち、外部磁界から時間的な遅れを持つために損失に寄与する虚数成分 μ'' よりも、損失には寄与しないものの、複素透磁率 μ を高めて、高周波磁界の形を変形させて電磁波吸収体層内に収束させるために寄与する実数成分 μ' を大きくする、つまり両成分を、前記のように $\mu' > \mu''$ の関係とするのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

両成分が逆に $\mu' \leq \mu''$ の関係にあるときには、複素透磁率 μ を高めようとすると虚数成分 μ'' が大きくなりすぎるため、それに伴って損失が大きくなりすぎて、アンテナから放射されるべき電磁波の、出力の低下を引き起こす。このため、通信そのものが阻害されるおそれがある。

これに対し、2 G H z までの高周波数領域内の、機器類が使用する特定の周波数領域において、 $\mu' > \mu''$ の関係にあれば、アンテナから放射される電磁波の出力の低下を引き起こすことなしに複素透磁率 μ を高めて、人体に放射される高周

波磁界の量を低減することが可能となる。

【 0 0 3 2 】

【発明の実施の形態】

以下に、この発明を詳細に説明する。

〔基材〕

基材としては、プリント配線用基板の用途において従来公知の種々の材料からなる、種々の形状、構造を有する基材を、いずれも使用することができる。

例えば樹脂を主体とする基材としては、樹脂からなる単層のフィルムやシート、当該フィルムまたはシートを強化繊維層などと積層して強化した積層体、樹脂中に強化繊維などを分散させた複合体、あるいは表面に上記樹脂をコーティングした複合体等を挙げることができる。また基材の表面には、ステンレス等の金属からなる遮蔽層などを形成してもよい。

【 0 0 3 3 】

基材を形成する樹脂としては、従来公知の種々の樹脂を挙げることができるが、特に耐熱性、耐候性、耐薬品性、機械的強度等を向上することを考慮すると、これらの特性に優れたポリイミド（全芳香族ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリマレイミドアミンその他）、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリエチレンテレフタレート、全芳香族ポリアミド、液晶ポリエステル、エポキシなどが好ましい。

【 0 0 3 4 】

電磁波吸収体層は、上記基材の樹脂製の表面や、あるいは基材の表面に積層した遮蔽層等の、金属製の表面などに形成することができる。このいずれの場合にも電磁波吸収体層は、次に述べる接着層を介して形成されるため、前記のように基材に対して高い接着性を有するものとなる。

基材の、接着層を介して電磁波吸収体層を形成する面には、接着層の接着性を向上するために、例えばプラズマ処理、粗面化処理などの前処理を施してもよい。

【 0 0 3 5 】

〔接着層〕

接着層は、上記のように金属酸化物、特に好ましくはTiを含む金属の酸化物にて形成する。Tiを含む金属の酸化物としてはチタニア（酸化チタン）の他、Tiと他の金属との複合酸化物や、これらの酸化物、複合酸化物と、他の金属の酸化物との混合物等を挙げることができる。

接着層は、例えば反応性スパッタリング法、反応性イオンプレーティング法などによって形成することもできるが、いわゆるゾルゲル法によって形成するのが、生産性や製造コスト等の工業的な観点から好ましい。

【0036】

ゾルゲル法においては、接着層を形成する金属酸化物のもとになる、少なくともTiを含む金属のアルコキシドを加水分解してゾル液を生成し、このゾル液を、種々の塗布法によって基材の、電磁波吸収体層を形成する面に塗布した後、加熱して脱水反応を進行させるとともに、水分の蒸発によって金属酸化物の生成を促進させることによって、所定の金属酸化物からなる接着層を形成することができる。

【0037】

接着層の厚みは3～150nm程度であるのが好ましい。この理由は先に述べたとおりである。

〔磁性体層〕

接着層の上に形成する電磁波吸収体層のうち磁性体層は、磁性体粉末を多数、電気絶縁材料によって電氣的に絶縁した状態で、層中に分散した構造を有する。

（磁性体粉末）

上記のうち磁性体粉末は、種々の磁性材料にて形成することができるが、特に前述したように、磁性体層の飽和磁束密度を高めて電磁波吸収特性をさらに向上するためには、Fe、CoおよびNiからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属、またはその酸化物にて形成するのが好ましい。中でも特に、FeとNiの合金であるパーマロイ合金や、Feの酸化物であるフェライトにて形成するのがさらに好ましい。これにより、磁性体層における磁性体粉末の分散密度にもよるが、例えばその飽和磁束密度を0.5T以上として、良好な電磁波吸収特性を得ることが可能となる。

【 0 0 3 8 】

磁性体粉末の平均粒径は、1 ～ 1 5 0 n m である必要がある。

この理由も先に述べたとおりであるが、さらに詳しく説明すると、磁性体粉末の平均粒径が 1 5 0 n m を超える場合には電気比抵抗が低下して、当該磁性体粉末を形成する磁性材料の固有抵抗値 ($\mu \Omega \text{ cm}$ 程度) まで低下する。このため、高周波磁界および電界によって磁性体粉末内部に誘導電流が発生しても、高周波に追従して発生する磁化を制動することができないため、電磁波を効率よく吸収、減衰することができなくなってしまう。

【 0 0 3 9 】

一方、磁性体粉末の平均粒径が 1 n m 未満では、電子の平均自由行程にさらに近づくため電気比抵抗は無限大近く発散するが、磁化が急激に小さくなって、磁性体としての機能が失われてしまう。

したがって磁性体粉末の平均粒径は、1 ～ 1 5 0 n m である必要がある。

かかる磁性体粉末は、従来公知の種々の製造方法によって製造することができるが、特に磁性体粉末のもとになる 1 種または 2 種以上の金属のイオンを含む水溶液中で、当該イオンを還元剤によって金属に還元することで液中に析出させる、還元析出法によって形成するのが好ましい。

【 0 0 4 0 】

還元析出法によって製造される磁性体粉末は、個々の粒径が揃っており、粒度分布がシャープである。

電磁波吸収体層の周波数特性は、磁性体粉末の粒径に依存する。そして磁性体粉末の粒度分布のばらつきが大きいと、周波数特性が粉末間で平均化されるため、電磁波吸収体層は、特定周波数の電磁波に対して先鋭なピークを有するのではなく、幅広い周波数領域にわたるブロードな分布を有するものとなる。このため特定周波数の電磁波に対する吸収効率が低下する。

【 0 0 4 1 】

これに対し、還元析出法によって製造された、粒度分布がシャープな磁性体粉末を使用した場合には、電磁波吸収体層は、特定周波数の電磁波に対して先鋭なピークを有するものとなり、特定周波数の電磁波に対する吸収効率が向上する。

還元析出法に用いる還元剤としては、3価のチタンイオン (Ti^{3+}) が好ましい。

還元剤として3価のチタンイオンを用いた場合には、磁性体粉末を形成した後の、チタンイオンが4価に酸化した水溶液を電解再生して、チタンイオンを再び3価に還元することによって繰り返し、磁性体粉末の製造に利用可能な状態に再生できるという利点がある。

【0042】

また還元剤として3価のチタンイオンを用いた還元析出法としては、四塩化チタンなどの、4価のチタン化合物の水溶液を電解して、4価のチタンイオンの一部を3価に還元して還元剤水溶液を調製した後、この還元剤水溶液と、磁性体粉末のもとになる金属のイオンを含む水溶液（反応液）とを混合して、3価のチタンイオンが4価に酸化する際の還元作用によって金属のイオンを還元、析出させて磁性体粉末を製造する方法が好ましい。

【0043】

この方法においては、還元析出時に、あらかじめ系中に存在する4価のチタンイオンが、磁性体粉末の成長を抑制する成長抑制剤として機能する。

また還元剤水溶液中で、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとは、複数個ずつがクラスターを構成して、全体として水和および錯体化した状態で存在する。

このため1つのクラスター中で、3価のチタンイオンによる、磁性体粉末を成長させる機能と、4価のチタンイオンによる、磁性体粉末の成長を抑制する機能とが、1つの同じ磁性体粉末に作用しながら、磁性体粉末が形成される。

【0044】

したがって前述した、平均粒径が150nm以下という微細な磁性体粉末を、容易に製造することができる。

しかもこの製造方法では、電解条件を調整して、還元剤水溶液中における、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとの存在比率を調整することによって、上述した、クラスター中での両イオンの、相反する機能の割合を制御できるため、製造される磁性体粉末の粒径を任意に制御することも可能である。

【 0 0 4 5 】

(複合粉末)

磁性体粉末を多数、電気絶縁材料によって電氣的に絶縁した状態で、層中に分散した構造を有する磁性体層としては種々考えられるが、個々の磁性体粉末間をより確実に絶縁するためには、前述したように、磁性体粉末の表面を電気絶縁被膜で被覆した複合構造を有する複合粉末を作製し、それを多数、集合、一体化させた構造に形成するのが好ましい。

【 0 0 4 6 】

また、かかる構造の磁性体層において磁性体粉末の表面を被覆する電気絶縁被膜は、金属の酸化物、アミン誘導体、アルカンチオール誘導体、または樹脂にて形成するのが好ましい。

このうち金属の酸化物としては、S i、A l、T iおよびZ rからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物、具体的にはシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの他、上記4種のうち2種以上の金属の複合酸化物や、これらの酸化物、複合酸化物の2種以上の混合物等を挙げることができる。

【 0 0 4 7 】

金属の酸化物からなる電気絶縁被膜は、先の接着層と同様に、ゾルゲル法によって形成するのが、生産性や製造コスト等の工業的な観点から好ましい。

ゾルゲル法においては、まず電気絶縁被膜を形成する金属酸化物のもとになる金属のアルコキシドを加水分解してゾル液を生成し、このゾル液中に磁性体粉末を分散する。

そしてこの分散液を、スプレードライヤによって所定温度の雰囲気中に噴霧して乾燥させると、磁性体粉末の表面で脱水反応が進行するとともに、水分の蒸発によって金属酸化物の生成が促進されるため、所定の金属酸化物からなる電気絶縁被膜を形成することができる。

【 0 0 4 8 】

また流動床法などの、従来公知の種々の、粉体への被覆方法を利用して、ゾル液を磁性体粉末の表面に被覆するとともに金属酸化物を生成させて、電気絶縁被膜を形成することもできる。

またアミン誘導体としては、ヘキサエチレンジアミン、オクチルアミン等を挙げることができる。

アミン誘導体からなる電気絶縁被膜は、磁性体粉末を、当該アミン誘導体で処理することで形成できる。具体的には、磁性体粉末を、アミン誘導体と、その溶剤（主にアルコール等）とともに、アトライタ等の粉末加工機や、あるいはホモジナイザー等に供給して均一に混合させると、アミン誘導体中のアミノ基のNが、磁性体粉末表面の金属原子と結合することによって、アミン誘導体からなる電気絶縁被膜を形成することができる。

【 0 0 4 9 】

アルカンチオール誘導体としては、例えばn-ドデカンチオール、n-ヘキサデカンチオール、n-オクタデカンチオール、n-エイコサンチオール等の、炭素数が10～20程度であるアルカンチオール化合物を挙げることができる。

アルカンチオール誘導体からなる電気絶縁被膜は、上記と同様にして形成することができる。すなわち磁性体粉末を、アルカンチオール誘導体と、その溶剤（主にアルコール等）とともに、アトライタ等の粉末加工機や、あるいはホモジナイザー等に供給して均一に混合させると、アルカンチオール誘導体中のチオール基のSが、磁性体粉末表面の金属原子と結合することによって、当該アルカンチオール誘導体の単分子膜からなる電気絶縁被膜を形成することができる。

【 0 0 5 0 】

上記アミン誘導体やアルカンチオール誘導体の添加量は、磁性体粉末の表面を、これらの誘導体で均一に処理することを考慮すると、例えば磁性体粉末の重量を x （g）、平均粒子径を y （nm）として、平均粒子径 y が100nm以上である場合は $0.6x \sim 1.4x$ （g）の範囲で、また平均粒子径 y が100nm未満である場合は

【 0 0 5 1 】

【数 1】

$$\frac{400}{y} \times 0.6x \sim \frac{400}{y} \times 1.4x \text{ (g)}$$

【0052】

の範囲で添加するのが好ましい。

樹脂としては、電気絶縁性を有する種々の樹脂を挙げることができる。

樹脂からなる電気絶縁被膜は、前記と同様にスプレードライヤや流動床法などを利用して、磁性体粉末の表面に樹脂の溶液を被覆した後、乾燥させて形成してもよい。

しかし、例えばポリビニルピロリドンなどの水溶性の樹脂を、前述した還元析出法による磁性体粉末の製造方法に用いる反応液中にあらかじめ溶解しておき、還元反応による磁性体粉末の析出と同時に、その表面に被覆するのが、生産性や製造コスト等の工業的な観点から好ましい。

【0053】

磁性体粉末の表面を、上記いずれかの電気絶縁被膜によって被覆した複合構造を有する複合粉末において、当該電気絶縁被膜の、複合粉末の総量に対する体積百分率で表される被覆率は、10～50体積%であるのが好ましい。この理由は前述したとおりである。

(磁性体層の形成)

上記複合粉末を用いて磁性体層を形成するには、まず複合粉末を適当な分散媒中に分散するとともに、当該分散媒に溶解する樹脂等の結着剤を加えて磁性体層用の塗布液を調製する。

【0054】

そしてこの塗布液を、スプレーコート法などの塗布法によって下地上に塗布した後、加熱して分散媒を乾燥、除去するとともに、多数の複合粉末を結着剤によって一体に固着することによって、磁性体層を形成することができる。

なお電気絶縁被膜を樹脂によって形成した複合粉末を用いる場合は、樹脂が溶

解して磁性体粉末が露出するのを防止するために、分散媒として、上記樹脂の貧溶媒を用いるのが好ましい。

【 0 0 5 5 】

かかる塗布法において、特にスプレーコート法を採用すると、塗装条件などを調整することによって、前述したように下地上に、多数の磁性体粉末が上下に重ならず、面方向に 1 層のみ分散した単層構造の磁性体層を形成することができる。

磁性体層の形成方法は、上記の方法には限定されない。磁性体粉末を多数、電気絶縁材料によって電氣的に絶縁した状態で、層中に分散した構造を有する磁性体層を形成できる、種々の形成方法を採用することができる。

【 0 0 5 6 】

他の形成方法としては、例えばスパッタリング法を応用して、下地上に、多数の磁性体粉末と、その間を絶縁する無機の電気絶縁材料の粉末とを交互に成長させる方法を挙げることができる。

この方法では、例えばスパッタリング装置のチャンバー内に、磁性体粉末のもとになるターゲットと、電気絶縁材料のもとになるターゲットとをセットし、連続した膜を形成する条件よりもチャンバー内の内圧を高めに、またターゲットと基材との距離を長めに設定する。

【 0 0 5 7 】

そしてこの設定下で、連続した膜が形成されないようにごく短時間ずつ、交互に、磁性体および電気絶縁材料のスパッタリングを繰り返すと、前記のように下地上に、多数の磁性体粉末と、その間を絶縁する無機の電気絶縁材料の粉末とが交互に成長して、磁性体層が形成される。

また、このスパッタリング法において、磁性体のスパッタリングを 1 回のみとすると、前記と同様に単層構造の磁性体層を形成することができる。

【 0 0 5 8 】

磁性体層の厚みは特に限定されない。

しかし、電磁波吸収体層の全体としての厚みをできるだけ小さくすることを考慮すると、磁性体層は、上記のように単層構造に形成するのが好ましく、その場

合の磁性体層の厚みは、層中に分散される磁性体粉末の粒径より少し大きい程度とすることができる。より具体的には、磁性体粉末の平均粒径が1～150nmに限定されるため、電気絶縁被膜の厚み等を考慮しても、磁性体層の厚みはおおよそ250nm以下程度とすることが可能である。

【0059】

(電気絶縁層)

磁性体層と交互に積層されて電磁波吸収体層を形成する電気絶縁層は、金属の酸化物、または硬化性樹脂にて形成するのが好ましい。

このうち金属の酸化物としては、複合粉末において電気絶縁被膜を形成したのと同じ、Si、Al、TiおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物、具体的にはシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの他、上記4種のうち2種以上の金属の複合酸化物や、これらの酸化物、複合酸化物の2種以上の混合物等を挙げることができる。

【0060】

その形成方法としても、やはり生産性や製造コスト等の工業的な観点から、ゾルゲル法が好ましい。

ゾルゲル法においては、電気絶縁層を形成する金属酸化物のもとになる金属のアルコキシドを加水分解してゾル液を生成し、このゾル液を、種々の塗布法によって下地上（磁性体層等の表面）に塗布した後、加熱して脱水反応を進行させるとともに、水分の蒸発によって金属酸化物の生成を促進させることによって、所定の金属酸化物からなる電気絶縁層を形成することができる。

【0061】

また硬化性樹脂としては、従来公知の種々の熱硬化性樹脂や、あるいは紫外線等の光の照射によって硬化する光硬化性樹脂等を挙げることができ、特に磁性体層中での磁性体粉末の分散構造等に影響を及ぼすおそれのある高温の加熱を伴わずに硬化できる光硬化性樹脂が好ましい。

光硬化性樹脂にて電気絶縁層を形成するには、液状である光硬化性樹脂を、種々の塗布法によって下地上に塗布した後、紫外線等の光を照射して樹脂を硬化反応させればよい。

【 0 0 6 2 】

電気絶縁層の厚みは、前述したように上下の磁性体層中の磁性体粉末間を電氣的に絶縁できる程度であればよく、特に 1 ～ 5 0 n m であるのがさらに好ましい。

(電磁波吸収体層)

接着層上に、以上で説明した磁性体層と電気絶縁層とを 2 層以上、交互に積層することで、電磁波吸収体層を形成することができる。

【 0 0 6 3 】

磁性体層と電気絶縁層の形成順序は特に限定されないが、先に述べた電気絶縁層の機能を考慮すると、当該電気絶縁層は、上下の磁性体層間に介在させるのが好ましい。したがって接着層上に、まず磁性体層、次いで電気絶縁層の順に積層するのが好ましい。

両層の合計の積層数は、磁性体層と電気絶縁層とを 1 層ずつ積層した 2 層でもよいが、前述した積層構造の効果を発揮させるためには、磁性体層を 2 層以上、積層するのが好ましい。また積層構造の最上層は電気絶縁層で覆って、外部から絶縁するのが好ましい。したがって、上記のように接着層上に、まず磁性体層、次いで電気絶縁層の順に積層する場合の、全体の積層数は 4 層以上とするのが好ましい。

【 0 0 6 4 】

積層数の上限は特に限定されない。積層すればするほど、電磁波吸収特性を向上できる。

しかし、あまりに積層数が多すぎると電磁波吸収体層、ひいてはプリント配線用基板の生産性が低下し、製造コストが増大するおそれがある。また積層数が多すぎると、層の内部応力が大きくなって、歪みや亀裂等を生じやすくなるおそれもある。さらに電磁波吸収体層の総厚みが大きくなって、省スペース等のメリットが得られなくなるおそれもある。

【 0 0 6 5 】

したがって磁性体層と電気絶縁層の合計の積層数は、20 層以下であるのが好ましく、16 層以下であるのがさらに好ましい。

電磁波吸収体層は、基材の、回路が形成される側と反対側の表面の一部または全面に形成したり、回路が形成される側の表面に設けた形成領域内に形成したりすることができる。また基材の、回路を形成した表面上に絶縁層を介して、あるいは直接に、接着層を形成した上に電磁波吸収体層を形成してもよい。

【 0 0 6 6 】

さらには基材の、電磁波吸収体層を形成した上にさらに別の基材を 1 層または 2 層以上、積層して多層基材としてもよい。その場合、電磁波吸収体層は、基材間の回路を接続するスルーホールを避けた形状に形成するのが好ましい。

かかる電磁波吸収体層を備えたプリント配線用基板は、先に述べたように、特にギガヘルツ以上の高周波数領域の電磁波に対する E M I 対策用として有効に機能することができる。

【 0 0 6 7 】

また、これも先に述べたように電磁波吸収体層の、2 G H z までの高周波数領域内の、機器類が使用する特定の周波数領域において、複素透磁率 μ の実数成分 μ' と虚数成分 μ'' とが $\mu' > \mu''$ の関係になるように調整すると、プリント配線用基板を、E M I 対策用としてだけでなく、S A R 対策用としても有効に機能させることが可能となる。

磁性体の物理現象として、例えば図 1 に示すように実数成分 μ' は、周波数 f が一定値 f_0 以上になると、それ以上の高周波磁界に追従できずに低下を開始する。またそれに代わって、虚数成分 μ'' が急激に大きくなって、上記周波数 f_0 の近傍の、周波数 f_r の位置でピーク値を示す。この周波数 f_r を磁気共鳴周波数という。

【 0 0 6 8 】

かかる周波数 f_0 、 f_r は、前記磁性体層中に分散した磁性体粉末の異方性磁界 H_a を調整することによって変化させることができる。

すなわち磁性体の磁気共鳴周波数 f_r と異方性磁界 H_a とは式：

$$f_r = \nu H_a / 2 \pi$$

[式中 ν はジャイロ磁気定数、 π は円周率である。]

に示す関係にあり、異方性磁界 H_a を大きくすると、磁気共鳴周波数 f_r を大き

くすることができる。またそれに伴って周波数 f_0 を大きくすることもできる。そしてそれによって、図中に示した破線に相当する、 $\mu' = \mu$ となる周波数をも変化させることができる。つまり図上で、周波数 f_0 、 f_r 、および破線を、それぞれ横軸方向に移動させることができる。

【0069】

したがって周波数 f_0 、 f_r を調整することによって破線を移動させて、SAR 対策の対象である、2 GHz までの高周波数領域内の、機器類が使用する特定の周波数領域が、破線の左側の、 $\mu' > \mu$ の関係を示す範囲内（破線自体は含まない）に入るように調整してやると、電磁波吸収体を、上記特定周波数領域の高周波に対する SAR 対策用として有効に機能させることが可能となる。

なお異方性磁界 H_a を変化させるためには、たとえば磁性体粉末の組成や形状、結晶構造等を変化させたり、磁性体粉末の作製工程における外部磁場の強さなどを調整したりすればよい。

【0070】

【実施例】

以下にこの発明を、実施例、比較例に基づいて説明する。なお、各実施例のうち実施例 1～7、9 においては、磁性体層を形成するために、下記(i)～(vi)のいずれかの複合粉末を使用した。

複合粉末(i)

(還元剤水溶液の調製)

四塩化チタンの 20% 塩酸酸性水溶液を作製した。四塩化チタンの量は、当該水溶液を次工程で陰極電解処理して得た還元剤水溶液を、次項で述べる反応液と所定の割合で混合するとともに、pH 調整剤や、あるいは必要に応じてイオン交換水を加えて所定量の混合液を作製した際に、当該混合液の総量に対する、3 価および 4 価のチタンイオンの、合計のモル濃度が 0.2 mol/L となるように設定した。液の pH は 4 であった。

【0071】

次にこの水溶液を、旭硝子(株)製の陰イオン交換膜で仕切った 2 槽式の電解槽の、片方の槽に注入した。また上記電解槽の、反対側の槽にはモル濃度 0.1 m

0.1/Lの硫酸ナトリウム水溶液を入れた。

そしてそれぞれの液にカーボンフェルト電極を浸漬して、四塩化チタンの水溶液側を陰極、硫酸ナトリウム水溶液側を陽極として、3.5Vの直流電流を、定電圧制御で通電して水溶液を陰極電解処理することで、還元剤水溶液を調製した。

【0072】

陰極電解処理により、還元剤水溶液中の、4価のチタンイオンの約60%が3価に還元され、液のpHは1となった。

（反応液の調製）

塩化ニッケルと硫酸鉄とクエン酸三ナトリウムとをイオン交換水に溶解し、さらにポリビニルピロリドンを加えて反応液を調製した。各成分の量は、前述した混合液の総量に対するモル濃度が、塩化ニッケル：0.04mol/L、硫酸鉄：0.12mol/L、クエン酸三ナトリウム：0.3mol/Lとなるように調整した。またポリビニルピロリドンの量は、上記各成分中の金属（NiおよびFe）の総量に対して10体積%とした。

【0073】

（複合粉末の作製）

前記還元剤水溶液を反応槽に入れ、液温を50℃に維持しつつ、かく拌下、pH調整剤としての炭酸ナトリウムの飽和水溶液を加えて液のpHを5.2に調整するとともに、反応液を徐々に加えた後、さらに必要に応じてイオン交換水を加えて所定量の混合液を作製した。反応液およびイオン交換水は、あらかじめ50℃に暖めておいたものを用いた。

【0074】

そして混合液の液温を50℃に維持しながら数分間、かく拌を続けると沈殿が析出したので、かく拌を停止して沈殿を直ちに口別、水洗した後、乾燥させて粉末を得た。

得られた粉末は、磁性体粉末の表面を、ポリビニルピロリドンからなる電気絶縁被膜によって被覆した複合構造を有していた。

このうち磁性体粉末の組成をICP発光分析法によって測定したところ、52

N i - 4 8 F e 合金であることが確認された。

【 0 0 7 5 】

また磁性体粉末の平均粒径を、動的光散乱法による粒子径測定装置〔マルバーン社製の商品名マルバーン H P P S 〕を用いて測定したところ 6 0 n m であった。

さらに電気絶縁被膜の被覆率を、比重の測定結果から求めたところ、約 3 体積 % であった。

複合粉末(ii)

(反応液の調製)

塩化コバルトと硫酸鉄とクエン酸三ナトリウムとをイオン交換水に溶解し、さらにポリビニルピロリドンを加えて反応液を調製した。各成分の量は、前述した混合液の総量に対するモル濃度が、塩化コバルト : 0 . 0 4 m o l / L 、硫酸鉄 : 0 . 0 4 m o l / L 、クエン酸三ナトリウム : 0 . 1 8 m o l / L となるように調整した。またポリビニルピロリドンの量は、上記各成分中の金属 (C o および F e) の総量に対して 0 . 4 体積 % とした。

【 0 0 7 6 】

(複合粉末の作製)

上記で調製した反応液を使用したこと以外は複合粉末(i)の作製と同条件で、粉末を得た。

得られた粉末は、磁性体粉末の表面を、ポリビニルピロリドンからなる電気絶縁被膜によって被覆した複合構造を有していた。

このうち磁性体粉末の組成を I C P 発光分析法によって測定したところ、 5 2 C o - 4 8 F e 合金であることが確認された。

【 0 0 7 7 】

また磁性体粉末の平均粒径を、前出の粒子径測定装置〔マルバーン社製の商品名マルバーン H P P S 〕を用いて測定したところ 3 0 n m であった。

さらに電気絶縁被膜の被覆率を、比重の測定結果から求めたところ、約 1 . 0 体積 % であった。

複合粉末(iii)

(反応液の調製)

塩化コバルトと塩化ニッケルとクエン酸三ナトリウムとをイオン交換水に溶解して反応液を調製した。各成分の量は、前述した混合液の総量に対するモル濃度が、塩化コバルト： 0.01 mol/L 、塩化ニッケル： 0.03 mol/L 、クエン酸三ナトリウム： 0.1 mol/L となるように調整した。

【0078】

(磁性体粉末の作製)

上記で調製した反応液を使用したこと以外は複合粉末(i)の作製と同条件で、電気絶縁被膜によって被覆していない裸の磁性体粉末を作製した。

磁性体粉末の組成をICP発光分析法によって測定したところ、 $80\text{ Co}-20\text{ Ni}$ 合金であることが確認された。

また磁性体粉末の平均粒径を、前出の粒子径測定装置〔マルバーン社製の商品名マルバーンHPPS〕を用いて測定したところ 100 nm であった。

【0079】

(複合粉末の作製)

イソプロピルアルコールに、テトラエチルオルソシリケートと、水と、硝酸とを加えた混合液を15分間、還流させることによって加水分解反応を進行させて、シリコンゾル液を生成した。各成分の量は、混合液の総量に対するモル濃度が、テトラエチルオルソシリケート： 0.1 mol/L 、水： 0.3 mol/L となるように調整した。また硝酸の量は、混合液1リットルあたり数滴とした。

【0080】

次に、このシリコンゾル液に先の磁性体粉末を分散した後、スプレードライヤを用いて噴霧、乾燥させて粉末を得た。乾燥温度は 160°C とした。

得られた粉末は、コバルト-ニッケル合金製の磁性体粉末の表面を、シリカからなる電気絶縁被膜によって被覆した複合構造を有していた。

電気絶縁被膜の被覆率を、比重の測定結果から求めたところ、約30体積%であった。

【0081】

複合粉末(iv)

気相法で製造された市販のマンガンフェライト粉末（平均粒径 1 5 0 n m）を磁性体粉末として、n-オクタデカンチオールで処理して粉末を得た。

得られた粉末は、マンガンフェライト粉末の表面を、n-オクタデカンチオールの単分子膜からなる電気絶縁被膜によって被覆した複合構造を有していた。

電気絶縁被膜の被覆率を、比重の測定結果から求めたところ、約 2 0 体積%であった。

【0 0 8 2】

実施例 1

〔基材〕

基材としては、厚み 5 0 μ m のポリイミドシートの片側の表面を、酸素プラズマ処理（出力 3 0 0 W）したものを用意した。

〔接着層の形成〕

下記の各成分を混合し、相対湿度 3 0 % の大気雰囲気下で 5 時間、かく拌することによって大気中の水分により加水分解反応を進行させて、チタンゾル液を生成した。

【0 0 8 3】

（成 分）	（g）
イソプロピルチタネート	2 8 4
イソプロピルアルコール	6 0 0
2-エチルヘキサノイックアシッド	1 4 4

次にこのチタンゾル液に、酸素プラズマ処理した表面を露出し、反対面をマスキングした先のポリイミドシートを浸漬した後、0. 5 c m / 分の速度で引き上げることによって、厚み約 1 0 n m のチタニアゾル処理膜を形成した。

【0 0 8 4】

そしてこのポリイミドシートを 1 5 0 $^{\circ}$ C の恒温槽中で 2 時間、加熱してチタニアゾル処理膜の脱水反応を進行させるとともに、水分の蒸発によってチタニア生成を促進させて、厚み 1 0 n m のチタニア製の接着層を形成した。

〔磁性体層の形成〕

前記複合粉末(i)をパラキシレンに分散するとともに、結着剤としてポリフッ

化ビニリデンを加えて、磁性体層用の塗布液を調製した。ポリフッ化ビニリデンの添加量は、固形分の総量、すなわちポリフッ化ビニリデンと複合粉末(i)との総量に対して4重量%とした。

【0085】

次にこの塗布液を、スプレーコート法によって、先のポリイミドシートの接着層の上に塗布（塗布厚み約100nm）した後、180℃の恒温槽中で2時間、加熱して乾燥、固着処理することによって、厚み100nmの磁性体層を形成した。磁性体層は、前述したように多数の磁性体粉末が上下に重ならず、面方向に1層のみ分散した単層構造を有していた。

〔電気絶縁層の形成〕

前記複合粉末(iii)の製造で使用したのと同じシリコンゾル液に上記のポリイミドシートを浸漬した後、0.5cm/分の速度で引き上げることによって、磁性体層の上に、厚み約150nmのシリカゾル処理膜を形成した。

【0086】

そしてこのポリイミドシートを150℃の恒温槽中で2時間、加熱してシリカゾル処理膜の脱水反応を進行させるとともに、水分の蒸発によってシリカ生成を促進させて、厚み70nmのシリカ製の電気絶縁層を形成した。

〔プリント配線基板の製造〕

上記の、磁性体層の形成と電気絶縁層の形成とを交互に、それぞれ6回ずつ繰り返すことによって、基材としてのポリイミドシートの、酸素プラズマ処理した表面に、チタニア製の接着層を介して、12層の積層構造を有する電磁波吸収層が積層されたプリント配線基板を製造した。

【0087】

実施例2

接着層を下記の工程によって形成したこと以外は実施例1と同様にして、基材としてのポリイミドシートの、酸素プラズマ処理した表面に、シリカチタニア製の接着層を介して、12層の積層構造を有する電磁波吸収層が積層されたプリント配線基板を製造した。

〔接着層の形成〕

下記の各成分を混合し、相対湿度 3 0 % の大気雰囲気下で 5 時間、かく拌することによって大気中の水分により加水分解反応を進行させて、シリコンチタンゾル液を生成した。

【 0 0 8 8 】

(成 分)	(g)
イソプロピルチタネート	1 0 0
テトラブチルオルソシリケート	8 6
イソプロピルアルコール	6 0 0
2-エチルヘキサノイックアシッド	1 4 4

次にこのシリコンチタンゾル液に、酸素プラズマ処理した表面を露出し、反対面をマスキングしたポリイミドシートを浸漬した後、1 c m / 分の速度で引き上げることによって、その表面に、厚み約 5 0 n m のシリカチタニアゾル処理膜を形成した。

【 0 0 8 9 】

そしてこのポリイミドシートを 1 5 0 ℃ の恒温槽中で 2 時間、加熱して、シリカチタニアゾル処理膜の脱水反応を進行させるとともに、水分の蒸発によってシリカチタニア生成を促進させて、厚み 5 0 n m のシリカチタニア製の接着層を形成した。

実施例 3

基材として厚み 5 0 0 μ m のガラスエポキシ基板を用いるとともに、その表面の酸素プラズマ処理を省略したこと以外は実施例 1 と同様にして、当該ガラスエポキシ基板の片側の表面に、チタニア製の接着層を介して、1 2 層の積層構造を有する電磁波吸収層が積層されたプリント配線基板を製造した。

【 0 0 9 0 】

実施例 4

電気絶縁層を下記の工程によって形成するとともに、磁性体層の形成と電気絶縁層の形成とを交互に、それぞれ 4 回ずつ繰り返したこと以外は実施例 1 と同様にして、基材としてのポリイミドシートの、酸素プラズマ処理した表面に、チタニア製の接着層を介して、8 層の積層構造を有する電磁波吸収層が積層されたプ

リント配線基板を製造した。

【0091】

〔電気絶縁層の形成〕

粘度を0.02 Pa・s以下に調整したアクリル系の紫外線硬化性樹脂液にポリイミドシートを浸漬した後、0.1 cm/分の速度で引き上げることによって、磁性体層の上に、厚み約160 nmの樹脂膜を形成した。

そしてこの樹脂膜に紫外線を照射して樹脂を硬化反応させることによって、厚み150 nmの電気絶縁層を形成した。

【0092】

実施例5

磁性体層用の塗布液に、複合粉末(i)に代えて、同量の複合粉末(ii)を配合したこと以外は実施例1と同様にして、基材としてのポリイミドシートの、酸素プラズマ処理した表面に、チタニア製の接着層を介して、12層の積層構造を有する電磁波吸収層が積層されたプリント配線基板を製造した。

この場合も磁性体層は、多数の磁性体粉末が上下に重ならず、面方向に1層のみ分散した単層構造を有していた。またその厚みは400 nmであった。

【0093】

実施例6

磁性体層用の塗布液に、複合粉末(i)に代えて、同量の複合粉末(iii)を配合したこと以外は実施例1と同様にして、基材としてのポリイミドシートの、酸素プラズマ処理した表面に、チタニア製の接着層を介して、12層の積層構造を有する電磁波吸収層が積層されたプリント配線基板を製造した。

この場合も磁性体層は、多数の磁性体粉末が上下に重ならず、面方向に1層のみ分散した単層構造を有していた。またその厚みは600 nmであった。

【0094】

実施例7

磁性体層用の塗布液に、複合粉末(i)に代えて、同量の複合粉末(iv)を配合したこと以外は実施例1と同様にして、基材としてのポリイミドシートの、酸素プラズマ処理した表面に、チタニア製の接着層を介して、12層の積層構造を有す

る電磁波吸収層が積層されたプリント配線基板を製造した。

この場合も磁性体層は、多数の磁性体粉末が上下に重ならず、面方向に1層のみ分散した単層構造を有していた。またその厚みは800nmであった。

【0095】

実施例 8

磁性体層を下記の工程によって形成するとともに、磁性体層の形成と電気絶縁層の形成とを交互に、それぞれ4回ずつ繰り返したこと以外は実施例1と同様にして、基材としてのポリイミドシートの、酸素プラズマ処理した表面に、チタニア製の接着層を介して、8層の積層構造を有する電磁波吸収層が積層されたプリント配線基板を製造した。

【0096】

〔磁性体層の形成〕

基材としてのポリイミドシートの、接着層を形成した表面に、RFマグネトロンスパッタリング法によって、1秒間隔で、フェライトとシリカとを交互に堆積させた。スパッタリングの条件は、アルゴンガス圧：0.133Pa、ターゲットから基板までの距離20cm以上とした。

そうすると接着層上に、連続した膜ではなく、平均粒径約5nmのフェライト粉末と、平均粒径約2nmのシリカ粉末とが均一に分散した状態の磁性体層が形成された。磁性体層の厚みはnmであった。

【0097】

実施例 9

磁性体層用の塗布液に、複合粉末(i)に代えて、同量の複合粉末(ii)を配合したこと以外は実施例3と同様にして、基材としてのポリイミドシートの、酸素プラズマ処理した表面に、チタニア製の接着層を介して、12層の積層構造を有する電磁波吸収層が積層されたプリント配線基板を製造した。

この場合も磁性体層は、多数の磁性体粉末が上下に重ならず、面方向に1層のみ分散した単層構造を有していた。またその厚みは400nmであった。

【0098】

比較例 1

磁性体粉末として、50Ni-50Fe合金製の扁平状の粉末（市販されている厚み $1\mu\text{m}$ の扁平粉末を、粒径 $200\mu\text{m}$ メッシュでふるいにかけたもの）50重量部を用意し、この粉末を、ポリ塩化ビニル樹脂50重量部と混合し、溶融混練した後シート状に成形して、厚み 0.5mm のシートを作製した。

そしてこのシートを、実施例3で使用したのと同じ、厚み $500\mu\text{m}$ のガラスエポキシ基板の片面に、接着剤を用いて接着してプリント配線基板を製造した。

【0099】

上記各実施例、比較例で製造したプリント配線基板の特性を、ネットワークアナライザを用いた同軸導波管法によって測定した。そして周波数（GHz）と透磁率 μ との関係を示すグラフを作成し、このグラフから、透磁率 μ の実数成分 μ' が低下を開始する周波数 f_0 と、虚数成分 μ'' がピーク値を示す周波数 f_1 とを求めるとともに、周波数 1.5GHz における、両成分 μ' 、 μ'' の値を求めた。

結果を表1に示す。

【0100】

【表1】

	周波数 f_0 (GHz)	周波数 f_1 (GHz)	μ' 値 (1.5GHz)	μ'' 値 (1.5GHz)
実施例1	1.1	4.3	600	8
実施例2	1.3	4.4	610	10
実施例3	1.2	3.8	580	10
実施例4	1.2	3.8	510	11
実施例5	1.3	4.4	720	10
実施例6	1.5	2.1	350	360
実施例7	1.5	1.2	120	280
実施例8	1.3	3.7	540	8
実施例9	1.4	3.9	600	13
比較例1	0.9	1.0	2	6

【0101】

表より、実施例1～9のプリント配線基板はいずれも、比較例1に比べて、周波数 1.5GHz における透磁率 μ の虚数成分（磁気損失項） μ'' の値が8以上と大きいことから、ギガヘルツ以上の高周波領域での電磁波吸収特性に優れてお

り、かかる高周波領域での E M I 対策用として有効に機能できるものであることが確認された。

また、さらに実施例 1 ～ 4、並びに実施例 8、9 のプリント配線基板はいずれも、周波数 1 . 5 G H z における透磁率 μ の実数成分 μ' が虚数成分 μ'' よりも大きいことから、かかる特定の周波数とその前後の周波数領域において、S A R 対策用としても有効に機能できるものであることが確認された。

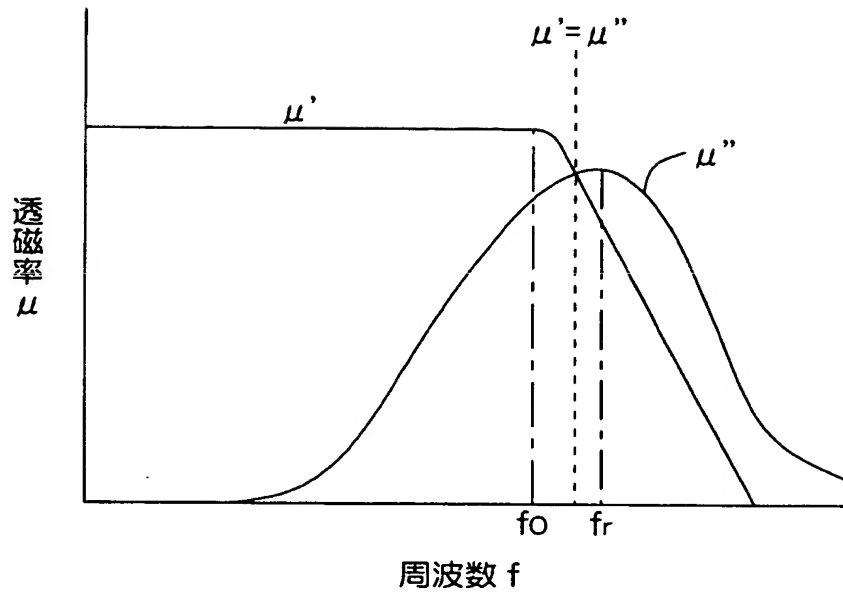
【図面の簡単な説明】

【図 1】

磁性体における、周波数 f と複素透磁率 μ との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の複合材料にて形成したものに比べて、薄肉で、なおかつギガヘルツ以上の高周波数領域での電磁波吸収特性が飛躍的に向上した電磁波吸収体層を備えた、新規なプリント配線用基板を提供する。

【解決手段】 基材の表面に、金属酸化物からなる接着層を介して、

(a) 平均粒径 $1 \sim 150 \text{ nm}$ の磁性体粉末を多数、電気絶縁材料によって電氣的に絶縁した状態で、層中に分散した構造を有する磁性体層と、

(b) 電気絶縁層と、

を交互に積層して、2層以上の積層構造を有する電磁波吸収体層を形成した。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 3 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名 住友電気工業株式会社